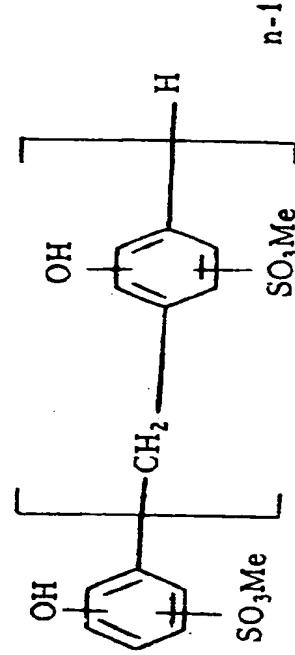
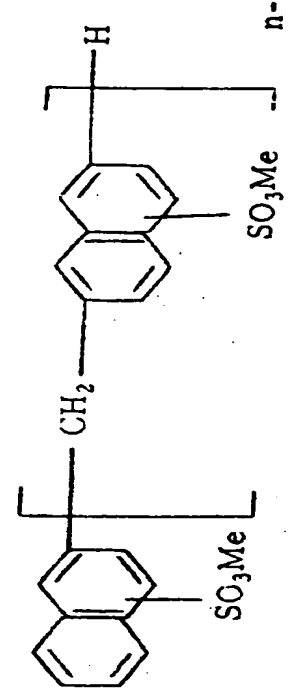


BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

<div>30272X/17</div> <div>A21 L02 (A93)</div> <div>SUDDEUTSCHE KALKSTI</div> <div>25.09.74DT-445813 (15.04.76) C08i-03/06 C08k-05/42</div> <div>Water dispersible powder - contg. aromatic sulphonate formaldehyde condensate useful as cement and concrete additives</div>	<div>SUDD 25.09.74</div> <div>*DT 2445813</div> <div>Powdered polymers are claimed which can be redispersed in water, contg. 1-20 wt.% of at least one water soluble condensation prod. contg. sulphonic acid- or sulphonate gps. made from a mono- or polynuclear aromatic hydrocarbon and formaldehyde. The preparation of the polymers is also claimed, as is their use as additives for hydraulic materials.</div> <div>USE/ADVANTAGE</div> <div>The additive does not cause deterioration in properties of the polymers; relatively small amts. of the sulphonate condensation prod. are required; prevents clumping of the powder during production and increases the storage stability of the prod. Process is esp. useful in the prodn. of additives to hydraulic cements, concrete, plaster, etc.</div> <div>DETAIL</div> <div>The sulphonated additives may be commercially available ones, e.g. reaction prods. of formaldehyde with mono- or polynuclear aromatic hydrocarbons which may be substd. with OH gps. or 1-4C alkyl gps. e.g. phenol, cresol,</div>
	<div>A5-J8, A12-R1.</div> <div>· 2</div> <div>54</div> <div>naphthalene, naphthol etc. Typical additives have the formula</div> <div></div> <div>and</div> <div></div> <div>where Me = H or one valency of a metal, esp. an alkali metal, and n = the total number of mono- or polynuclear hydrocarbon gps. The polymers are made by condensing the corresponding sulphononic acid, e.g. naphthalenesulphonic acid, with HCHO at an acid pH and subsequently neutralising the prod. with metal hydroxides, carbonates, etc., as described in DT 2007603 and</div> <div>30272X Contd</div>

DS 1238831 and 1246507. The polymer may also contain 5-50 wt. % known additives such as polyvinyl alcohol, cellulose derivs., casein, kaolin, chalk, silicates and silica. The powdered polymers which can be treated include polyvinyl acetate, polyvinylpropionate, PVC, polyvinylidenechloride, polyvinyl laurate or copolymers of these with ethylene or polyacrylates. The treated polymers are made e.g. by spray drying an aq. mixt. of the polymer to be treated and the sulphonated additive.

#### EXAMPLE

(a) a 50 wt. % aq. dispersion of a polyvinylacetate homopolymer was spray dried in a dryer with a water evaporation of 350 kg/hr. Only 15% of the solids passed in was recovered; the remainder had stuck to the walls of the dryer. (b) 15 wt. % of a 20 wt. % aq. soln. of a naphthalenesulphonic acid-formaldehyde condensation prod. was added to the PVA dispersion and the mixt. spray dried in the same dryer. 95% of the original solids was recovered. The prod. was easily redispersed in water by simple stirring. (8 pp.).

51

Int. Cl. 2:

C 08 J 3/06

C 08 K 5/42

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 45 813 A1

11

# Offenlegungsschrift

24 45 813

21

Aktenzeichen:

P 24 45 813.7

22

Anmeldetag:

25. 9. 74

43

Offenlegungstag:

15. 4. 76

60

Unionspriorität:

42 33 31

54

Bezeichnung:

Redispergierbares Kunststoffpulver und Verfahren zu seiner Herstellung

71

Anmelder:

Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke AG, 8223 Trostberg

72

Erfinder:

Nichtnennung beantragt

DT 24 45 813 A1

2445813

PATENTANWÄLTE     DIPL.-ING. F. WEICKMANN,  
                      DIPL.-ING. H. WEICKMANN, DIPL.-PHYS. DR. K. FINCKE  
                      DIPL.-ING. F. A. WEICKMANN, DIPL.-CHEM. B. HUBER

---

HKW  
Pat. 1012

8 MÜNCHEN 86, DEN  
POSTFACH 860820  
MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 983921/22

Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke Aktiengesellschaft  
8223 Trostberg/Obb.

---

Redispergierbares Kunststoffpulver und Verfahren zu seiner  
Herstellung

---

Die Erfindung betrifft redispergierbare Kunststoffpulver und ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Verdüsen ihrer Dispersion in einem Heißluftstrom.

Die bisher bekannten Maßnahmen zur Verhinderung des Zusammenbackens von Kunststoffdispersionspulvern relativ niedriger Erweichungstemperatur durch Zusatz von Schutzkolloiden zu deren wässrigen Dispersion verschlechterten in unerwünschter Weise gewisse Eigenschaften dieser Produkte. Der ebenfalls bekannte und häufig mit gutem Erfolg praktizierte Zusatz von inerten Stoffen zu den Dispersionen vor der Trocknung führt bei Kunststoffpulvern nur dann zum Erfolg, wenn diese Stoffe in relativ großen Mengen zugesetzt werden. Hierdurch werden aber die Eigenschaften der Kunststoffpulver dahingehend verändert bzw. abgeschwächt, daß z.B. unverhältnismäßig hohe

609816/1001

Kunststoffmengen nötig sind, um die gewünschten Effekte zu erreichen. Der bei bestimmten Anwendungsbereichen durch den Kunststoffzusatz erzielbare Vorteil steht dann nicht mehr in einem annehmbaren Verhältnis zum erforderlichen Aufwand.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile zu überwinden und ein Kunststoffs pulver herzustellen, dessen Eigenschaften durch den Trocknungsvorgang der als Ausgangsprodukt vorliegenden Dispersionen auf wässriger Basis unverändert erhalten bleiben.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch ein in wässrigem System redispergierbares pulverförmiges Polymeres, welches durch einen Gehalt von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Polymermenge, an wenigstens einem wasserlöslichen, sulfonsäure- oder sulfonatgruppenhaltigem Kondensationsprodukt eines ein- oder mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffs und Formaldehyd gekennzeichnet ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen redispergierbaren pulverförmigen Polymeren erfolgt durch Zusatz der Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppen enthaltenden Kondensationsprodukte in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil, zu den Kunststoffdispersionen und anschließendes Zerstäubungstrocknen.

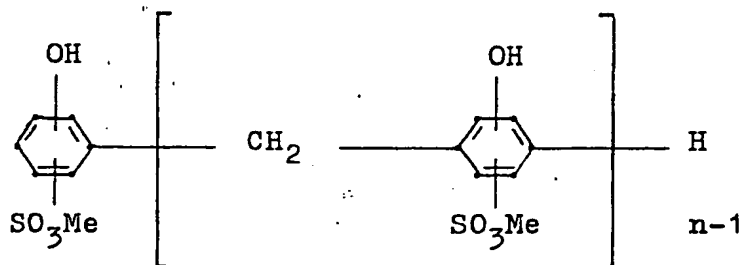
Der erfindungsgemäße Zusatz an sulfonsäure- oder sulfonatgruppenhaltigen Kondensationsprodukten auf Basis aromatischer Kohlenwasserstoffe und Formaldehyd verhindert wirksam das Verkleben der Kunststoffs pulver während des Herstellungsprozesses beim Trocknen und erhöht außerdem die Lagerfähigkeit des Produktes, so daß die Redispergierbarkeit über längere Zeiträume gewährleistet bleibt und das Pulver in einem freifließenden Zustand erhalten wird.

Daneben zeigt sich als weiterer überraschender Effekt, daß erfindungsgemäße sulfonsäure- oder sulfonatgruppenhaltige Kondensationsprodukte enthaltende Kunststoffpulver als Zusatzmittel für hydraulische Massen beträchtliche Verbesserungen der Druck- und Biegezugfestigkeit dieser Massen bewirken, verglichen mit solchen hydraulischen Massen, die Kunststoffpulver ohne derartige Zusätze enthalten. Zusätze der erfindungsgemäß erhaltenen Kunststoffpulver erhöhen also entweder die Festigkeitswerte der erhärteten Massen bei gleicher Zusammensetzung oder führen zu Einsparungen an hydraulischem Bindemittel in der Masse bei gleichbleibender Festigkeit.

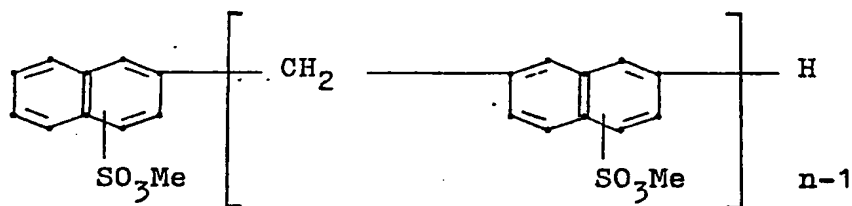
Bevorzugt werden die sulfonsäure- oder sulfonatgruppenhaltigen Kondensationsprodukte der Polymerdispersion in Form einer wässrigen Lösung zugemischt und anschließend wird dieses Gemisch einem Zerstäubungstrockner aufgegeben.

Bevorzugt werden im Rahmen der Erfindung als wasserlösliche Kondensationsprodukte solche auf Basis von sulfonierten aromatischen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffen, die durch OH-Gruppen und niedrig-Alkylgruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffen substituiert sein können, wie z.B. Phenol, Kresol, Naphthalin oder Naphthol, welche mit Formaldehyd umgesetzt wurden. Besonders bevorzugt werden die Alkalisalze derartiger Sulfonate. Es können jedoch auch Salze anderer Metalle, insbesondere Erdalkalisalze und die freien Säuren selbst sowie Gemische davon verwendet werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Kondensationsprodukte sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie sind verhältnismäßig niedermolekular. Besteht der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff z.B. aus Phenol, so läßt sich das Kondensationsprodukt durch nachstehende allgemeine Formel wiedergeben:



In analoger Weise läßt sich ein derartiges Kondensationsprodukt auf Basis von Naphthalin durch folgende allgemeine Formel darstellen:



In den obigen Formeln bedeutet  $n$  die Gesamtzahl der aromatischen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffatome und Me Wasserstoff oder eine Valenz eines ein- oder mehrwertigen Metalls, also z.B. ein Alkalimetall, eine halbe Valenz eines Erdalkalimetalls, ein Drittel Valenz eines Erdmetalls usw. Wesentlich ist, daß Me nur ein solches Metall sein kann, welches ein wasserlösliches Salz bildet.

Die im erfindungsgemäßen pulverförmigen Polymeren verwendeten Kondensationsprodukte lassen sich beispielsweise durch Kondensation der entsprechenden Sulfonsäure, z.B. Naphthalinsulfonsäure, mit Formaldehyd im sauren pH-Bereich und nachträgliche Neutralisation mit Metallhydroxyden, Carbonaten oder dgl. erhalten. Die Herstellung ist beispielsweise bekannt aus der

deutschen Offenlegungsschrift 2 007 603, der deutschen Patentschrift 1 238 831 und der deutschen Auslegeschrift 1 246 507. Die erfindungsgemäßen redispergierbaren pulverförmigen Polymeren können neben den oben beschriebenen Kondensationsprodukten auch andere bekannte Zusatzmittel für polymere Kunststoffpulver enthalten, wie beispielsweise Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, Kasein oder Inertstoffe wie Kaolin, Kreide, Silikate und Kieselsäure. Die Mengen derartiger Zusatzmittel können im allgemeinen zwischen etwa 5 und etwa 50 Gew.-%, bezogen auf das pulverförmige Grundpolymere, betragen. Derartige Zusätze können dem erfindungsgemäßen redispergierbaren pulverförmigen Polymeren vor der Sprühtrocknung oder danach zugesetzt werden.

Beispiele für pulverförmige Polymere, die im Rahmen der Erfindung in betracht kommen, sind Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinyl-laurat sowie deren Mischpolymerisate allein oder in Kombination mit Äthylen und Polyacrylaten.

Die pulverförmigen Polymeren liegen bei Herstellung des erfindungsgemäßen Produktes als Dispersionen in einer dispersen Phase auf Basis Wasser vor. Die Konzentration derartiger Dispersionen kann in weiten Grenzen schwanken und liegt im allgemeinen zwischen etwa 5 und 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 30 und 60 Gew.-%. Durch den erfindungsgemäßen Zusatz des Kondensationsproduktes wird die Redispergierbarkeit der Kunststoffe nach dem Trocknen verbessert, gleichgültig, wie die für die Trocknung eingesetzten Dispersionen hergestellt wurden. Die Trocknung selbst erfolgt bei Temperaturen, die unter der Erweichungstemperatur des dispergierten Polymerpulvers liegen.

Das erfindungsgemäße redispergierbare pulverförmige Polymere eignet sich besonders als Zusatzmittel für hydraulisch abbindende Massen wie beispielsweise Beton-, Mörtel- und Gießmassen,



Fliesenkleber, Spachtel- und Estrichmassen. Durch den Zusatz des erfindungsgemäßen Mittels werden insbesondere Verbesserungen in der Druck-, Haft- und Biegezugfestigkeit erreicht.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung weiter.

#### Beispiel

a) Eine Kunststoffdispersion mit 50 Gew.-% Feststoffgehalt auf Basis eines Polyvinylacetat-Homopolymeren wurde in einem Zerstäubungstrockner mit Zerstäuberscheibe sprühgetrocknet. Der verwendete Trockner hatte eine Wasserverdampfung von 350 kg/h. Der Austrag des Trockengutes erfolgt über Doppel-pendelklappen.

Der Austrag des sprühgetrockneten Produktes an den Doppel-pendelklappen liegt bei 15 % des eingesetzten Feststoffes. Der überwiegende Teil klebt an den Wänden des Trockners.

b) Der gleichen Dispersion wie in a) werden 15 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion, eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes in Form einer 20-%igen wässrigen Lösung zugesetzt. Unter Verwendung der gleichen Vorrichtung wie unter a) beschrieben werden 95 % des eingesetzten Feststoffes ausgetragen. Das erhaltene Produkt läßt sich durch einfaches Anrühren mit Wasser gut redispersieren.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. In wässrigem System redispergierbares pulverförmiges Polymeres, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 20 Gew.-% an wenigstens einem wasserlöslichen, sulfonsäure- oder sulfonatgruppenhaltigen Kondensationsprodukt aus ein- oder mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Formaldehyd-
2. Verfahren zur Herstellung des pulverförmigen Polymeren von Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispersion des pulverförmigen Polymeren das Kondensationsprodukt in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil, zugesetzt wird und die erhaltene Mischung der Zerstäubungstrocknung unterzogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsprodukt in Form von Alkalisulfonaten zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kondensationsprodukt auf Basis von Naphthalin verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispersion vor dem Trocknen Polymere wie Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose oder Hydroxyäthylcellulose, oder Inertstoffe zugesetzt werden.
6. Verwendung eines redispergierbaren pulverförmigen Polymeren gemäß Anspruch 1 als Zusatzmittel für hydraulische Massen.